

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000016

International filing date: 04 January 2005 (04.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2004A000008
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/EP2005/000016

Mod. C.E. - 1-4.7

PCT/EP2005/000016

28.01.2005



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

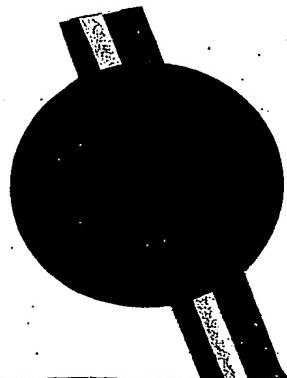


Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000008

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accusato processo verbale di deposito.

05 GEN. 2005

Roma, li.....



IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto

Gian Pietro Carlotto

016621/ac/ASI

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODELLO A

N.G.

PF

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione DEDIU Valentin

Residenza Bologna

codice DDEVNT59B19Z135I

2) Denominazione LOTTI Riccardo

Residenza Bologna

codice LTTRCR45R27G433M

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Ing. MODIANO Guido ed altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza Dr. MODIANO & ASSOCIATI Spa

via Meravigli

n. 16

città MILANO

cap 20123

(prov)

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

B82b

gruppo/sottogruppo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI NANOTUBI DI CARBONIO A SINGOLA PARETE.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO

SE ISTANZA: DATA / / N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

cognome nome

1) DEDIU Valentin

3) MATACOTTA Francesco Cino

2) LOTTI Riccardo

4) TALIANI Carlo

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato

S/R

1)

 / /

2)

 / /

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione



H. ANNOTAZIONI SPECIALI

A norma dell'Art. 20. Legge Brevetti, i diritti derivanti dal brevetto che sarà concesso in base a questa domanda appartengono ai vari Richiedenti nelle seguenti proporzioni: 1) DEDIU Valentin 10%; 2) LOTTI Riccardo 10%; 3) MATACOTTA Francesco Cino 40%; 4) TALIANI Carlo 40%.

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 16

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....

Doc. 2) 1 PROV n. tav. 1

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) Q EC

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) RIS

designazione inventore

Doc. 5) RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7)

nominativo completo del richiedente

SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
<u> / / </u>	<u> </u>
<u> / / </u>	<u> </u>
<u> / / </u>	<u> </u>
<u> / / </u>	<u> </u>
confronta singole priorità	
<u> / / </u>	<u> </u>

8) attestati di versamento, totale Euro

188,51.-

obbligatorio

COMPILATO IL 08/01/2004

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Ing. MODIANO Guido

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

15 codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA MI2004A 000008

Reg. A.

L'anno DUEMILAQUATTRO

OTTO

, del mese di GENNAIO

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di concessione di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopra riportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

filio



L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2004 H 000008

GEA

DATA DI DEPOSITO

08/01/2004

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/1111

D. TITOLO

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI NANOTUBI DI CARBONIO A SINGOLA PARETE.

E. RIASSUNTO

Processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete

e a parete multipla comprendente lo stadio di ablazione da fasci

elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori metallici.

M. DISEGNO

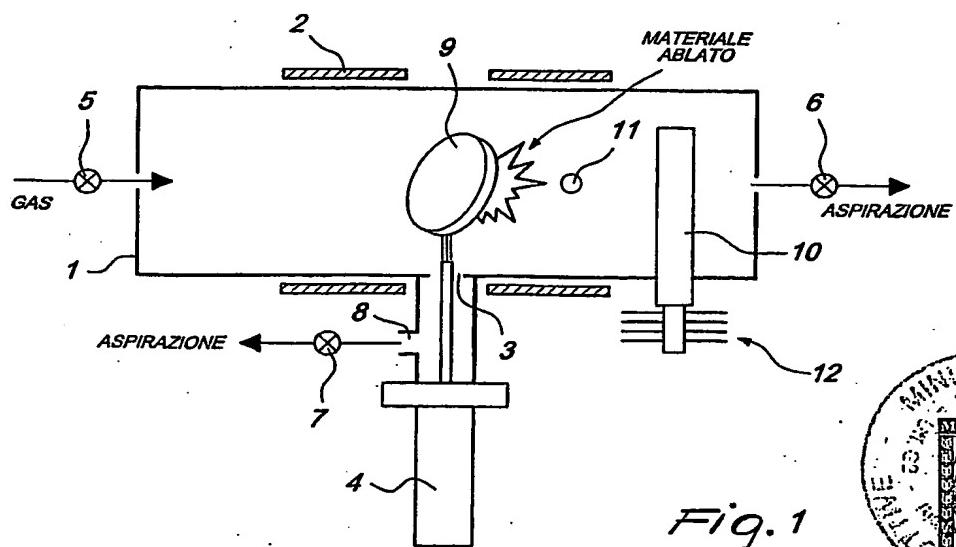


Fig. 1





DEDIU Valentin, residente a Bologna,

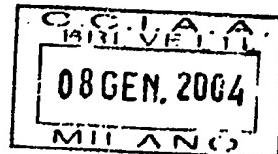
2004 A 0 0 0 0 8

LOTTI Riccardo, residente a Bologna,

MATACOTTA Francesco Cino, residente a Roma,

TALIANI Carlo, residente a Bologna,

tutti di nazionalità italiana.



DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete.

Più precisamente, la presente invenzione riguarda la preparazione di nanoparticelle (cluster) di carbonio formati da nanotubi o da nanofibre e, in particolare, la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete (single-wall-nanobutes o SWNT).

I nanotubi di carbonio si possono classificare in due grandi categorie: nanotubi a parete multipla e nanotubi a singola parete. Queste due categorie di nanotubi formano due tipi di materiali ben diversi, sia per quanto riguarda la struttura che per la sintesi.

I nanotubi di carbonio multiparete comprendono una pluralità di nanotubi di carbonio a singola parete, disposti concentricamente.

La fisica dei nanotubi è una interessante sovrapposizione di fisica molecolare nella sezione trasversale e di fisica dello stato solido lungo l'asse. In modo simile ai cristalli di fullerene, dove le molecole di C_60 possono essere disposte ordinatamente per formare un cristallo, i nanotubi possono essere disposti in fasci di nanotubi (o corde di nanotubi).

Dopo la scoperta dei nanotubi di carbonio, sono stati fatti sforzi importanti per la loro sintesi, in particolare per la sintesi dei nanotubi



di carbonio a singola parete, in vista delle loro importanti applicazioni.

Una rassegna delle applicazioni dei nanotubi di carbonio è data da Baughman et al. [Baughman et al., Science 297, 787-792 (2002)]. Tra queste applicazioni possiamo citare: lo stoccaggio di idrogeno all'interno dei tubi, rinforzo meccanico di materie plastiche ("nanocompositi"), attuatori nanoscopici e macroscopici ("muscoli artificiali"), materie plastiche elettroconduttrive per dissipazione elettostatica per schermature elettromagnetiche, fonti fredde di elettroni per dispositivi di emissione di luce (display a pannello piatto), amplificatori di microonde ad alta frequenza, tubi a raggi X portabili, elettrodi trasparenti per cellule solari e dispositivi di emissione di luce, vias e interconnettori per circuiti integrati di futura generazione, resistori e condensatori integrati in anelli di circuiti integrati intelligenti, vias transistori e dispositivi di memoria in nanoelettronica.

Nanotubi a singola parete di alta qualità sono necessari per le applicazioni sia fondamentali che tecnologiche. Per nanotubi di alta qualità si intendono nanotubi privi di difetti chimici, strutturali e di impurezze o di fasi amorfe su una lunghezza significativa lungo l'asse di un tubo.

I processi attualmente utilizzati per la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete sono basati principalmente su due tecniche: ablazione laser, processo a bassa resa che produce principalmente nanotubi a parete singola (la frazione di nanotubi a parete multipla può essere minoritaria) e Arc-Jet, processo ad alta resa che produce una mistura di nanotubi, principalmente a parete multipla da cui possono essere estratti



nanotubi a parete singola. La crescita da fase vapore, invece, viene usata per crescere esclusivamente nanotubi di carbonio a parete multipla.

Va notato che al momento non è noto un procedimento che produca esclusivamente nanotubi a parete singola, mentre esistono vari processi per produrre esclusivamente nanotubi a parete multipla.

Nel metodo con laser ablation, impulsi laser colpiscono un target di grafite con catalizzatori metallici, in presenza di un flusso caldo di gas inerte, come argon. Quando il carbonio è vaporizzato, esso si miscela con un gas inerte, e quindi condensa lentamente. La presenza di un metallo provoca la formazione di goccioline supersature da cui crescono nanotubi di carbonio a singola parete (SWNT). Gli SWNT più puri sono prodotti mediante laser ablation di carbonio contenente catalizzatori metallici. La resa dipende dalla quantità e dal tipo dei catalizzatori, della potenza del laser e della lunghezza d'onda del laser, dalla temperatura, dalla pressione e del tipo di gas inerte, e dalla geometria del flusso di fluido in vicinanza del target di carbonio. Anche se si può raggiungere una qualità eccezionalmente alta dei SWNT cresciuti in questo modo, questa tecnica presenta un importante svantaggio, e cioè permette soltanto la produzione di frazioni di grammo per ora. Si considera che il materiale raccolto contiene fino a 80% in peso di nanotubi, di cui più della metà è costituita da nanotubi a parete singola. La differenza sono particelle metalliche, carbonio amorfo e grafite. Inoltre, i costi di produzione dei nanotubi di carbonio a singola parete utilizzando questa tecnica sono molto alti, attualmente circa 1000 Euro per grammo, il ché limita le sue possibili applicazioni.



La tecnica Arc-Jrt, che è il processo di sintesi più comunemente usato per fabbricare nanotubi di carbonio, si basa sull'impiego di un arco di plasma tra elettrodi di grafite. L'apparato utilizzato in questa tecnica è schematicamente costituito da un contenitore stagno dove viene flussato gas inerte e in cui un arco elettrico viene fatto scoccare tra due elettrodi di grafite contenente opportune particelle di catalizzatore. L'arco fa evaporare la grafite che si raffredda rapidamente entrando in contatto con il gas inerte. Viene così prodotta una ingente quantità di fuliggine, costituita da particelle nano e microscopiche di carbonio, in gran parte amorfe. Tuttavia, regolando i parametri di processo (potenza dell'arco, pressione e flusso del gas, temperatura), una parte del materiale formato è costituita da nanotubi di carbonio, in gran parte a parete multipla. Ottimizzando la composizione, la morfologia e la quantità di particelle di catalizzatore contenute negli elettrodi di grafite è possibile sintetizzare una frazione accettabile di nanotubi a parete singola.

I catalizzatori comunemente usati (anche per il processo ad ablazione laser) sono particelle di ferro, nickel, cobalto, ittrio e loro leghe.

Questa tecnica produce relativamente grandi quantità di materiale a bassa purezza. I successivi stadi di purificazione portano ad altrettanto basse rese rispetto alla ablazione laser che ha costi comparabili.

Infine, il deposito chimico in fase di vapore (CVD) di idrocarburi su catalizzatori metallici è un processo classico per produrre materiali carboniosi. Diverse forme di fibre di carbonio, filamenti e nanotubi multiparete sono stati sintetizzati mediante CVD.





La tecnica di ablazione da fasci elettronici impulsati, nota anche come Channel Spark Ablation (CSA), descritta nel brevetto degli Stati Uniti n° 5,576,593, è stata utilizzata nel passato con successo per depositare svariati materiali (principalmente ossidi complessi) in forma di strati sottili di elevatissima purezza.

Il sistema CSA è un sistema basato sulla generazione in catodo cavo di fasci di elettroni impulsati dall'ambiente di plasma "GLOW-DISCHARGE". La sorgente di impulsi di elettroni è alimentata da un banco di condensatori, caricato da un alimentatore HT da 5 - 30 kv. Mediante commutazione di un interruttore a scarica in gas (air gap switch), o altro sistema in grado di ionizzare il gas alla base dell'apparato, viene attivato l'impulso di elettroni. Il plasma nel catodo cavo genera una corrente di elettroni nell'ordine dei KA. Il fascio elettronico formato è accelerato dal campo elettrico ed esce, con una durata di 40-200 nanosecondi attraverso un canale dielettrico nella camera di deposizione anodica.

Le maggiori applicazioni a questo momento della tecnica CSA sono la deposizione di superconduttori ad alta temperatura e di manganiti a magnete resistenza colossale. In tutti questi casi la tecnica CSA risulta in maggiore dava velocità di deposizione, migliore qualità dei film ed anche minore densità di difetti rispetto alla costosa tecnica di ablazione a laser impulsato. In tutti i procedimenti finora descritti, la tecnica CSA è stata utilizzata per trasferire direttamente il materiale del target su un substrato sotto forma di film sottile.

La formazione di nanotubi di carbonio a singola parete non è stata però mai descritta mediante tecnica CSA.



Al momento non esistono metodi di sintesi che permettano di ottenere significative quantità di nanotubi di carbonio a singola parete di elevata qualità a prezzi competitivi.

Lo scopo della presente invenzione è quindi quello di fornire un processo per la produzione di nanotubi di carbonio, a singola parete e a parete multipla, che risponda tra l'altro, all'insieme dei requisiti sopra menzionati.

Uno scopo particolare della presente invenzione è quello di fornire un processo che permetta l'ottenimento di nanotubi di carbonio, in cui il contenuto di nanotubi a singola parete sia maggiore rispetto a quello di nanotubi a parete multipla.

Uno scopo ulteriore della presente invenzione è anche quello di fornire un processo maggiormente semplice ed efficace, con un minor consumo di energia.

Questi ed altri scopi sono raggiungi secondo la presente invenzione da un processo per la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete e a parete multipla mediante ablazione da fasci elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori metallici.

Opportunamente nel processo dell'invenzione in cui un target di grafite contiene catalizzatori metallici, disposto all'interno di un reattore, è sottoposto a fasci di elettroni impulsati, in un flusso di gas inerte o contenente idrogeno, privo di ossigeno, preriscaldato, per evaporare esplosivamente materiale superficiale del target, detto materiale evaporato esplosivamente essendo trasportato dal detto flusso di gas attraverso il reattore, ed eventualmente riscaldato ulteriormente.



Sottoponendo ad evaporazione esplosiva (ablazione) causata da impulsi di elettroni generati da un sistema CSA un target costituito da una miscela di polvere di grafite e particelle di catalizzatore metallico secondo l'arte nota per produrre nanotubi di carbonio con tecniche di ablazione laser o arc - jet, si è tuttavia notata la trasformazione strutturale di parte della grafite costituente il target che, nel processo di ablazione, plasmizzazione, termalizzazione con l'ambiente, condensa in aggregati nanostrutturati di carbonio e in particolare in nanotubi a singola parete e, in misura molto minore, in nanotubi a parete multipla.

Sorprendentemente, è stato trovato che la tecnica di ablazione da fasci elettronici impulsati può essere utilizzata per sintetizzare nanotubi di carbonio a singola parete, con buone caratteristiche di purezza e omogeneità. Le rese insite in questa tecnica di deposizione sono elevate e superano di più di un ordine di grandezza quelle ottenute con l'ablazione laser.

La tecnica di deposizione prevede l'impiego di un reattore tubolare di deposizione in quarzo, oppure realizzato in altro materiale inerte e refrattario, in comunicazione con un sistema di generazione di scariche impulsate (sistema channel spark) (realizzato secondo quanto descritto nel brevetto US 5.576.793).

Nel reattore, viene fatto fluire un gas inerte (o contenente idrogeno per eliminare eventuali tracce di ossigeno nella zona di reazione), preriscaldato a 700-1200°. Lungo il flusso di gas, nel reattore, si trova un target di grafite contenente opportuni metalli catalizzatori secondo l'arte nota relativa alle due tecniche prima menzionate. Tale target è



colpito da fasci impulsati di elettroni provenienti dal sistema channel spark.

Agendo opportunamente sull'energia di accelerazione degli elettroni, e in particolare lavorando a energie inferiori a 10 KW, ogni impulso di elettroni provoca la vaporizzazione esplosiva del materiale posto sulla superficie del target. Tale materiale costituito da una miscela di ioni, atomi neutri, cluster di atomi variamente ionizzati, costituisce una cosiddetta piuma di plasma ad altissima temperatura (molto maggiore di 1200°) che termalizza con il flusso di gas mantenuto a 700° - 1200° e viene trasportata verso la zona del reattore dove viene ulteriormente scaldata.

Questo ulteriore riscaldamento può essere effettuato:

- a) o tramite un riscaldatore a resistenza tubolare posto all'esterno del reattore
- b) o tramite un impulso di microonde, eventualmente posto in relazione di fase con l'impulso di elettroni della channel spark, rilasciato tramite un'antenna posta coassialmente rispetto al reattore o tramite una guida d'onda posta all'esterno del reattore.

Nel reattore, a valle della zona di riscaldamento, è posta una superficie metallica opportunamente raffreddata ad una temperatura da 500° a 0°C(condensatore) su cui le particelle prodotto della sintesi condensano e possono venire raccolte.

Un punto importante della presente invenzione è il sistema di regolazione della pressione nel reattore e nel sistema channel spark poiché necessariamente tali due parti del sistema sono in comunicazione.





tra di loro per permettere al fascio di elettroni di uscire dal generatore di scariche e di colpire il target posto nel reattore.

Siccome la pressione di gas necessaria a ottenere nanotubi di carbonio nel reattore è molto superiore alla massima pressione in cui un corretto impulso di elettroni si può formare nel sistema channel spark e accelerare contro il target, è necessario applicare un particolare sistema di pompaggio differenziale in grado di mantenere una differenza di pressione di almeno due ordini di grandezza tra il catodo cavo mantenuto a 10-2 mbar e il volume contenente il target viene mantenuto ad una pressione da 1 mbar a 10 mbar.

Nella presente invenzione sussiste la possibilità di operare con impulsi di elettroni a relativamente bassa energia (inferiore a 10 KW).

Sussiste peraltro la possibilità di riscaldare ad una temperatura non determinabile, ma superiore a quella del gas inerte di trasporto il materiale derivante dal plasma della piuma in modo estremamente rapido (con possibilità di sincronizzazioni rispetto all'impulso di elettroni dell'ordine delle decine di nanosecondi e durata degli impulsi da decine di nanosecondi fino a decine di secondi) e selettivo (sfruttando il diverso assorbimento di microonde da parte degli aggregati molecolari di carbonio e di metalli costituenti il catalizzatore rispetto al gas di trasporto) mediante impulsi di microonde eventualmente sincronizzati con gli impulsi di elettroni della channel spark dove per sincronizzati si intende con la stessa frequenza e una predeterminata relazione di fase con essi.

Il metodo della presente invenzione permette di ottenere nanotubi di

carbonio a singola parete con caratteristiche identiche per quanto riguarda purezza, omogeneità e caratteristiche intrinseche di quelle ottenibili con tecniche di ablazione con laser. Le rese ottenibili tuttavia, sono di diversi ordini di grandezza superiori poiché:

- a) la resa (in termini di materiale ablato) per impulso (a parità di energia trasportata per singolo impulso) è maggiore grazie alla maggior efficienza del processo di rilascio di energia da parte degli elettroni rispetto ai fotoni del laser;
- b) la frequenza di ripetizione degli impulsi può essere aumentata fino alle centinaia di Hz, contro le decine di Hz tipiche dei laser impulsati utilizzabili per l'ablazione laser;
- c) il minore costo del sistema channel spark, rispetto ai sistemi di ablazione laser, il minor consumo di energia e la maggiore semplicità di sistema permettono, a parità di costo, l'uso simultaneo di almeno 3 apparecchiature.

Per assicurare i necessari valori di pressione nelle due parti del sistema (generatore di impulsi di elettroni e reattore) è necessario tarare con precisione le velocità di pompaggio mediante opportune valvole a portata regolabile in modo da mantenere l'apparato generatore di impulsi di elettroni a pressioni inferiori a $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, indipendentemente dalla pressione nel volume del reattore, mantenuta al di sopra di 1 mbar.

L'integrazione di questi campi con i nanotubi è estremamente attrattiva per molte applicazioni. L'applicabilità della tecnica CSA alla preparazione di nanotubi risiede nelle alte temperature efficaci che possono essere raggiunte sulla superficie del target e, come menzionato



prima, nella similarità delle sue prestazioni con quelle della l'ablazione laser pulsata.

Esempio

Nella figura 1 è riportato lo schema sperimentato usato: la parte centrale di un reattore tubolare (1) in quarzo è riscaldata da due riscaldatori per alta temperatura elettrici (2) che mantengono la temperatura nel reattore a 1050°C. In alternativa al secondo riscaldatore si può utilizzare un'antenna a microonde (11). Al centro del reattore, in basso, un'apertura (3) permette l'ingresso dei fasci impulsati di elettroni provenienti da una sorgente Channel spark (4) (rappresentata schematicamente) realizzata secondo quanto descritto nel brevetto US 5.576.793. Una valvola a spillo (5) posta all'ingresso sinistro del reattore e due valvole regolabili (6, 7) poste l'una (6) all'estremità opposta del reattore, l'altra (7) sul collo in quarzo (8) della sezione che collega il reattore (1) al sistema channel spark (4), permettono di mantenere un flusso di 5 cc normali/minuto di Ar nel reattore a una pressione di 1 mbar e una pressione di 2 10-2 mbar nel sistema CSA. Un target (9) costituito da un disco di grafite contenente lo 0.5 at% di Ni e lo 0.5 at% di Co è mantenuto inclinato a 45° a un'altezza di 11-12 mm dall'apertura per il passaggio degli elettroni da un supporto di quarzo. Operando il sistema channel spark a una tensione di accelerazione di 8-15 KV e a una frequenza di ripetizione degli impulsi di 0.5 - 5 Hz, si raccoglie sul raccoglitore (10) di nanotubi (associato ad uno scambiatore di calore (12)), costituito da un blocco di rame inserito all'estremità destra del reattore tramite un raccordo a tenuta e raffreddato nella sua



parte esterna al reattore con un flusso di aria generato da un fan coil
(temperatura dell'estremità interna del raccoglitore <300°C) un materiale
fuligginoso costituito, oltre che da carbonio amorfico e grafite per una
frazione in peso totale pari al 15%, da nanotubi di carbonio di cui il 65%
risulta essere a parete singola.

* * * *





RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete e a parete multipla comprendente lo stadio di ablazione da fasci elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori metallici.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui un target di grafite contenente catalizzatori metallici, disposto all'interno di un reattore, è sottoposto a fasci di elettroni impulsati, in un flusso di gas inerte o contenente idrogeno, privo di ossigeno, preriscaldato, per evaporare esplosivamente materiale superficiale del target, detto materiale evaporato esplosivamente essendo trasportato dal detto flusso di gas attraverso il reattore, ed eventualmente riscaldato ulteriormente.
3. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui gli elettroni sono accelerati con una energia inferiore a 10 kV.
4. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il materiale evaporato esplosivamente dal target è successivamente trasportato dal flusso di gas attraverso il reattore è ulteriormente condensato su una superficie metallica raffreddata ad una temperatura nell'intervallo da 500°C a 0°C.
5. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detti catalizzatori metallici sono particelle di ferro, nickel, cobalto ittrio e loro leghe
6. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto flusso di gas è preriscaldato ad una temperatura nell'intervallo da 700° a 1200°C.
- 7.. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato ad una temperatura nell'intervallo da 700° a 1200°.



8. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato tramite un riscaldatore a resistenza tubolare posto all'esterno del detto reattore.

9. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato tramite un impulso di microonde.

10. Processo secondo la rivendicazione 9, in cui detto impulso di microonde è posto in relazione di fase con l'impulso degli elettroni dei detti fasci di elettroni impulsati.

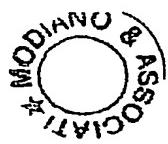
11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui detto impulso di microonde è rilasciato tramite un'antenna posta coassialmente rispetto al detto reattore.

12. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui detto impulso di microonde è rilasciato tramite una guida d'onda posta all'esterno del detto reattore.

13. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui in detto reattore è mantenuta una pressione tra $5 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

14. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detti fasci di elettroni impulsati sono generati in un sistema di generazione di scariche collegato al detto reattore, in detto sistema di generazione di scariche essendo mantenuta una pressione tra $8 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

15. Processo secondo la rivendicazione 14, in cui si realizza la regolazione della detta pressione in detto reattore e della detta pressione in detto sistema di generazione di scariche mediante un sistema di pompaggio differenziale.

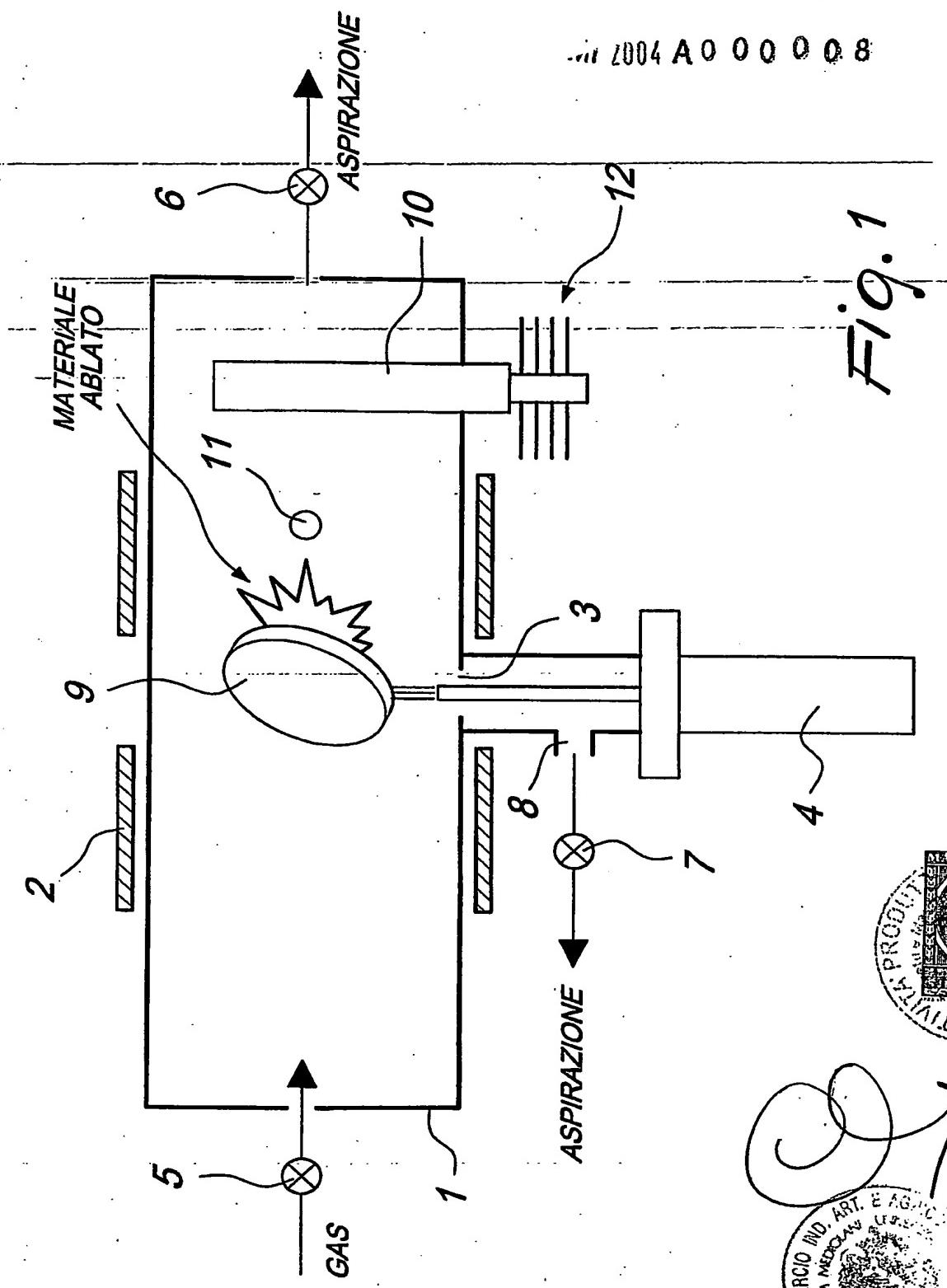


16. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti fasci di elettroni impulsati sono caratterizzati da una frequenza di ripetizione di impulsi tra 10-1 e 10+2 Hz.

Il Mandatario:

- Dr. Ing. Guido MODIANO -





From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

MODIANO, Guido
Modiano & Associati
Via Meravigli, 16
I-20123 Milano
ITALIE

Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 16 March 2005 (16.03.2005)	
Applicant's or agent's file reference 39817/GM/lp	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP05/000016	International filing date (<i>day/month/year</i>) 04 January 2005 (04.01.2005)
International publication date (<i>day/month/year</i>)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 08 January 2004 (08.01.2004)
Applicant	DEDIU VALENTIN et al

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (*If applicable*) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (*If applicable*) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 January 2004 (08.01.2004)	MI2004A000008	IT	10 February 2005 (10.02.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Zoltanski Andrzej Facsimile No. +41 22 338 89 75 Telephone No. +41 22 338 8608
Facsimile No. +41 22 740 14 35	